



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: C08L 33/12, C08K 5/36, C08K 5/49, C08L 51/04	A1	(11) International Publication Number: WO 00/63289 (43) International Publication Date: 26 October 2000 (26.10.2000)
(21) International Application Number: PCT/JP00/02434 (22) International Filing Date: 14 April 2000 (14.04.2000) (30) Priority Data: 11/112879 20 April 1999 (20.04.1999) JP (60) Parent Application or Grant KANEKA CORPORATION [/]; O. KITAYAMA, Fuminobu [/]; O. SUGAYA, Takahiko [/]; O. NAGATA, Norio [/]; O. TAKAKI, Akira [/]; O. KITAYAMA, Fuminobu [/]; O. SUGAYA, Takahiko [/]; O. NAGATA, Norio [/]; O. TAKAKI, Akira [/]; O. ASAHINA, Sohta ; O.		Published
(54) Title: METHACRYLIC RESIN MODIFIER COMPOSITION LESS DEPENDENT ON PROCESSING CONDITIONS (54) Titre: MODIFICATEUR POUR RESINES METHACRYLIQUES, DEPENDANT MOINS DES CONDITIONS DE TRAITEMENT (57) Abstract <p>A modifier composition for methacrylic resins which can stably give excellent strength under a wide range of injection molding conditions without impairing transparency, color tone, and appearance. The composition comprises an impact modifier, a polymeric processing aid, and a reducing compound. The proportion of the impact modifier to the polymeric processing aid is from 95/5 to 80/20 by weight, and the reducing compound is contained in an amount of 0.25 to 1.25 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the impact modifier and the polymeric processing aid.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne un modificateur pour résines méthacryliques, pouvant conférer à celles-ci une résistance excellente et stable dans une plage étendue de conditions de moulage par injection, sans que cela affecte leur transparence, leur teinte et leur aspect. Le modificateur de l'invention est constitué d'un antichoc, d'un additif polymère et d'un composé de réduction. La proportion entre l'antichoc et l'additif polymère est de 95/5 à 80/20 en poids, et le composé de réduction est présent à raison de 0,25 à 1,25 parties en poids par 100 parties en poids de la somme de l'antichoc et de l'additif polymère.</p>		

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08L 33/12, C08K 5/36, 5/49 // (C08L 33/12, 51:04)	A1	(11) 国際公開番号 WO00/63289 (43) 国際公開日 2000年10月26日(26.10.00)		
<table border="1"><tr><td data-bbox="183 464 760 1087">(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02434 (22) 国際出願日 2000年4月14日(14.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/112879 1999年4月20日(20.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北山史延(KITAYAMA, Fuminobu)[JP/JP] 菅谷剛彦(SUGAYA, Takahiko)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三育荘 Hyogo, (JP) 永田巨雄(NAGATA, Norio)[JP/JP] 〒675-0016 兵庫県加古川市野口町長砂1080 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13 甲南第3六甲ハイム202 Hyogo, (JP)</td><td data-bbox="760 464 1339 1087">(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL) 添付公開書類 国際調査報告書</td></tr></table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02434 (22) 国際出願日 2000年4月14日(14.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/112879 1999年4月20日(20.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北山史延(KITAYAMA, Fuminobu)[JP/JP] 菅谷剛彦(SUGAYA, Takahiko)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三育荘 Hyogo, (JP) 永田巨雄(NAGATA, Norio)[JP/JP] 〒675-0016 兵庫県加古川市野口町長砂1080 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13 甲南第3六甲ハイム202 Hyogo, (JP)	(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL) 添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02434 (22) 国際出願日 2000年4月14日(14.04.00) (30) 優先権データ 特願平11/112879 1999年4月20日(20.04.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 北山史延(KITAYAMA, Fuminobu)[JP/JP] 菅谷剛彦(SUGAYA, Takahiko)[JP/JP] 〒655-0872 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三育荘 Hyogo, (JP) 永田巨雄(NAGATA, Norio)[JP/JP] 〒675-0016 兵庫県加古川市野口町長砂1080 Hyogo, (JP) 高木 彰(TAKAKI, Akira)[JP/JP] 〒657-0025 兵庫県神戸市灘区高徳町1-2-13 甲南第3六甲ハイム202 Hyogo, (JP)	(74) 代理人 朝日奈宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP) (81) 指定国 AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG, US, 欧州特許 (BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL) 添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: METHACRYLIC RESIN MODIFIER COMPOSITION LESS DEPENDENT ON PROCESSING CONDITIONS (54) 発明の名称 加工条件依存性の少ないメタクリル樹脂用改質剤組成物 (57) Abstract A modifier composition for methacrylic resins which can stably give excellent strength under a wide range of injection molding conditions without impairing transparency, color tone, and appearance. The composition comprises an impact modifier, a polymeric processing aid, and a reducing compound. The proportion of the impact modifier to the polymeric processing aid is from 95/5 to 80/20 by weight, and the reducing compound is contained in an amount of 0.25 to 1.25 parts by weight per 100 parts by weight of the sum of the impact modifier and the polymeric processing aid.				

(57)要約

本発明は、広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なわず安定して優れた強度を与えることができるメタクリル樹脂用改質剤組成物を提供することを目的とする。耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤、および還元性化合物からなり、耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤の比率が重量比で95/5～80/20、かつ耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤を合わせたもの100重量部に対する還元性化合物の含有量が0.25～1.25重量部となるよう配合してなるメタクリル樹脂用改質剤組成物を用いる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CV	ケープ・ヴェルデ	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

5

明 細 書

10

加工条件依存性の少ないメタクリル樹脂用改質剤組成物

技術分野

15

本発明は、熱可塑性樹脂、とくにメタクリル樹脂に使用する、広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なわずに、安定して優れた強度（耐衝撃性）を与えることができるメタクリル樹脂用改質剤組成物に関する。

20

背景技術

25

メタクリル樹脂は、高透明でかつ耐候性がよいことから照明機器関係、屋外分野で多く使われている。しかし、強度的には必ずしも充分でなく、従来より各種の耐衝撃性改質剤の添加が試みられている。

30

たとえば特公昭55-27576号公報、特開昭62-230841号公報などに、関連する耐衝撃性の改質技術が開示されている。その際、幅広い加工条件下において、メタクリル樹脂の透明性、色調および外観を犠牲にしないことが必須条件となる。ところが、従来より開示されている技術を用いて加工した場合、広い加工条件幅で透明性、色調および外観を損なわずに優れた強度を有するものを安定にうるという前記の要求を十分に満たすとはいえない。実際、高透明のものを得ようとするれば、狭い加工条件の範囲でしか得られなかったり、加工時に耐衝撃性改質剤が凝集することなどにより成形体の外観が低下したりする。つまり、高透明を得ようとして、た

35

40

45

50

55

5

2

10

15

たとえば成形温度を高くすると、熱劣化を起こし色調が悪化したり、少しの加工工程の変動で樹脂の焼けを起こすことがある。逆に、射出成形温度を低く設定すれば、外観不良が生じ、透明性が大幅に損なわれるといったことが生じる。このような問題に対し、安定して高品質の物性を有する成形体を得るべく、過去においてもある程度の検討がなされている。

20

25

30

35

たとえば、流動性を向上させ、強度と流動性のバランスを改良し使用するため、分子量分布の広いメタクリル樹脂を用いる方法（特公平1-29218号公報）、押出し成形の際のいわゆるフィッシュアイを減少させるための手段として、耐衝撃性改質剤の凝集を避けるために耐衝撃性改質剤と分散剤をラテックス状態で混合することを条件とする技術（特公平2-2358号公報）が開示されている。しかし、これらの方法は本発明にいう広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なうことなく、安定して優れた強度を与えることができるという点で不十分であった。

40

本発明は、広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なわず優れた強度を持つ製品を安定して得ることができるメタクリル樹脂用改質剤組成物を提供することを目的とする。

45

発明の開示

50

本発明者らは以上の事実に鑑み、広い射出成形条件の範囲でメタクリル樹脂のもつ特性、すなわち優れた透明性、色調および外観を損なうことなく優れた強度を有する樹脂組成物について鋭意検討した結果、メタクリル樹

55

5

3

10

脂に耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤および還元性化合物を配合することで、射出成形時の前記課題を解決し得ることを見出し本発明にいたった。

すなわち、本発明は、

15

(1) 耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤、および還元性化合物よりなり、耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤の比率が重量比で 95 / 5 ~ 80 / 20、かつ耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤を合わせたもの 100 重量部に対して還元性化合物の含有量が 0.25 ~ 1.25 重量部であることを特徴とするメタクリル樹脂用改質剤組成物、

25

(2) 耐衝撃性改質剤が、アクリル系ゴムおよび／または共役ジエン系ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エステルおよび芳香族ビニルモノマーからなるモノマー混合物を重合してなる前記(1)記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物、

30

(3) 高分子加工性改質剤が、メタクリル酸メチル 50 ~ 70 重量%、およびその他共重合可能モノマー 30 ~ 50 重量%からなる前記(1)記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物、

35

(4) 高分子加工性改質剤の分子量が、濃度を 0.4 重量%のトルエン溶液を用いて、30℃で比粘度を測定した時の値が 2.5 ~ 5.0 である前記(1)記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物、

40

(5) 還元性化合物が、硫黄および／またはリンを含有する化合物である前記(1)記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物、および

45

(6) 還元性化合物が還元性有機化合物である前記(5)

50

55

記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物
に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明におけるメタクリル樹脂とは、とくに限定されるものではなく、メタクリル酸エステルを50重量%以上含有するもの、好ましくはメタクリル酸メチルを50重量%以上含有するもののことであり、広く一般に市販されているものを使用することができる。

本発明で使用する耐衝撃性改質剤は、メタクリル樹脂に使用されるものであればとくに限定されるものではない。とくには、アクリル系ゴムおよび／または共役ジエン系ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エステルおよび芳香族ビニルモノマーからなるモノマー混合物、または、さらに目的によりその他共重合可能なモノマーを加えたモノマー混合物を重合した改質剤が好ましい。その理由は、メタクリル樹脂との相溶性がよく、強度が大幅に向上するからである。これらの改質剤としては、各種の多層構造体のものが知られており、たとえば特公昭55-27576号公報に開示されているものも使用可能である。また、これらの重合法はとくに限定されるものではないが、実用的には公知の乳化重合法による方法が便利である。しかし、この耐衝撃性改質剤のみをメタクリル樹脂に添加した場合、強度の向上は見られるが、加工条件によってはメタクリル樹脂が本来的に持つ透明性、色調および外観を損なってしまうという問題が生じる。

共役ジエン系ゴムとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系単量体からなるゴムがあげ

5

5

10

られる。アクリル系ゴムとしてはアルキル基の炭素数が
1～12のアクリル酸アルキルエステルで、アクリル酸
エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-オクチ
ル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどがあげられる。

15

芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、o-メチ
ルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、
α-メチルスチレン、クロロスチレンなどがあげられる。

20

(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メ
チル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸
プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリ
ル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メ
タ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル
酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)
アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなど
があげられる。

25

30

35

40

45

本発明で使用される高分子加工性改質剤としては、比
較的分子量が高いことが必要であり、一般に使用される
メタクリル樹脂(重量平均分子量が10万前後)より数
倍～10倍程度の高分子量のものが有効である。つまり、
一般的に考えられる従来の技術思想とは離れて、高分子
加工性改質剤を少量添加することで系の粘度は若干高
くなるものの透明性の加工条件依存性は小さくなるので
ある。その技術的理由は、系の溶融弾性が高くなること
で外観不良を改善し、透明性が安定化するのではないかと
推定される。

50

前記高分子加工性改質剤の組成については、マトリッ
クスとの相溶性の面から、メタクリル酸メチルを50～
70重量%含有するものが好ましい。50重量%未満で

55

5

6

10

15

20

25

30

35

40

45

50

は、マトリックスの屈折率からずれ透明性が低下し、メ
タクリル酸メチル量が70重量%をこえると比較的高分
子量であることに加え分子の剛直性が増すことになり、
マトリックスとの相溶化が低下し、そのため返って透明
性が低下することになる。また、前記メタクリル酸メチ
ルには軟質成分を共重合することが好ましい。たとえば、
メタクリル酸メチル50～70重量%、その他共重合可
能モノマー30～50重量%を共重合することが好まし
い。その他共重合可能モノマーとしては、メタクリル酸
メチルを除くアルキル基の炭素数が1～8の(メタ)ア
クリル酸エステルが好ましい。また、必要であれば、そ
の(メタ)アクリル酸エステルの30重量%をその他共
重合可能モノマー、たとえば、スチレン、アクリロニト
リルなどに置き換えてもよい。つまり、メタクリル樹脂
の耐候性を損なわないためには軟質成分として(メタ)
アクリル酸エステル系モノマーが好ましい。そのような
軟質成分としては、たとえばメタクリル酸ブチル、アク
リル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、
アクリル酸2エチルヘキシルなどがあり、コスト面など
からこれらが好適に使用される。

なお、当然のことながら、得られる成形体の透明性を
損なわないために、可能な限り対象とするメタクリル樹
脂の屈折率に合わせておくべきことはいうまでもない。
また、前記のように使用する高分子加工性改質剤の分子
量は比較的高いことが必要である。つまり、分子量を比
粘度(η_{sp})で見た場合、2.5～5.0の範囲にある
ことが好ましく、2.5～4.0の範囲にあることが
より好ましい。メタクリル樹脂の分子量が比粘度で2.5

55

5

7

10

未滴では、本発明の課題に対する改質効果がなく、5.0をこえると、マトリックスとの相溶性が低下して透明性の低下が大きくなる。

15

ここで、比粘度 η_{sp} の測定条件はつぎのようである。0.4重量%濃度でトルエンに溶解させ、30℃で測定した時の粘度を用いて、 $\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0$ なる式で与えられる。ここで、 η は溶液の粘度、 η_0 は溶媒（トルエン）の粘度である。

20

25

30

35

40

45

50

55

耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤の比率は重量比で、耐衝撃性改質剤／高分子加工性改質剤＝95／5～80／20である。高分子加工性改質剤に対する耐衝撃性改良剤の比率が95／5より大きいと、前記課題を改良する効果が弱く、80／20より小さいと、耐衝撃性改質剤の配合量の割に耐衝撃性改良効果が低下し、透明性も低下する。つまり、高分子加工性改質剤が比較的高分子量のものであることに起因して、対象とするメタクリル樹脂との相溶性が低下し、返って透明性が低下するものと推定される。このような高分子加工性改質剤としては、前記条件を満たすものであれば既に上市されているものを使用することが可能である。しかし、メタクリル樹脂に前記の耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤のみを添加した場合、高透明性および高強度のものが得られ透明性の改善は見られるが、色調の改善はほとんど見られない。

最後に、本発明にいう還元性化合物とは、その物質自体が酸化、脱水素などの酸化作用を受けることにより、被酸化対象物質に対して過酸化物分解、脱酸素、水素化などのいわゆる還元作用を示す物質である。とくに、次

5

8

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

亜リン酸またはその誘導体、亜リン酸またはその誘導体、チオール、チオエーテル、スルホキシドなどの硫黄を含む還元性有機化合物など、硫黄および／またはリンを含有する構造を持つ化合物の使用が好ましい。これら硫黄および／またはリンを含有する構造を持つ化合物のうち、リンを含有する構造を持つ還元性化合物としては、たとえばPEP-4C、PEP-8、PEP-8F、PEP-8W、PEP-11C、PEP-24G、PEP-36、HP-10、2112、260、522A、329K、1178、1500、C、135A、3010、TPPの商品名で旭電化工業社から市販されている化合物などの酸化防止剤が含まれる。また、硫黄を含有する構造を持つ還元性化合物としては、たとえばイルガノックスPS800 FL (IRGANOX PS800 FL)、イルガノックスPS802 FLの商品名でチバガイギー社から市販されている化合物などの酸化防止剤が含まれる。

前記還元性化合物を耐衝撃性改質剤および高分子加工性改質剤と併用してメタクリル樹脂に添加することで、加工工程における熱劣化を大幅に防ぐことができる。その結果として、広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なわず優れた強度をもつ成形体を得ることができる。

耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤を合わせたもの100重量部に対する還元性化合物の含有量は、0.25～1.25重量部である。0.25重量部より少ないと安定剤の改善効果が少なく、1.25重量部より大きいと逆に色調が悪化してしまう。

5
10
15
20
なお、耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤、および還元性化合物の混合法については、とくに限定されるものではない。互いに粉状態で混合したものをメタクリル樹脂に混合してもよく、また、重合で得られた耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤、および還元性化合物をラテックス状態で混合して通常の方法（凝固、水洗、濾過、乾燥）で粉状物にしたものを対象とするメタクリル樹脂に混合してもよい。なお、還元性化合物については耐衝撃性改質剤の重合中に添加してもよい。

25
本発明の改質剤は、熱可塑性樹脂、とくにメタクリル樹脂に好適に使用される。その配合量は、メタクリル樹脂100重量部に対し5～50重量部である。5重量部未満では強度改善効果が少なく、50重量部をこえると透明性が低下する。

30
つぎに実施例をあげて具体的に説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容を何ら限定するものではない。

35
なお、実施例中の各原料配合量「重量部」の記載は全使用モノマー量を基準とした値である。また、実施例中の物性評価は以下の方法によった。

40
（1）ヘイズ（％）は23℃においてJIS K 7105に準拠して測定した。

45
（2）成形体の黄変度は、白地の上に成形体を置き、それを上から観察することで判定した。黄変度はその度合いの小さいものから小、中、大とした。

（3）成形体の表面外観の判定は下記の通りとした。

○・・・外観不良なし。

50
×・・・外観不良が認められる。

5

10

実施例 1

耐衝撃性改質剤の製造

10

(a) 架橋メタクリル系重合体 (最内層) の重合

15

下記組成の混合物をガラス製反応器に仕込み、チッ素気流中で攪拌しながら 80℃ に昇温したあと、メタクリル酸メチル 25 重量部、メタクリル酸アリル 0.1 重量部からなる最内層成分の混合液の 1/4 を加え 45 分間の重合を行った。

20

(成分)

(重量部)

イオン交換水

220

ほう酸

0.3

25

炭酸ナトリウム

0.03

N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム

0.09

ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム

0.09

30

エチレンジアミン四酢酸ナトリウム

0.006

硫酸第一鉄 7 水塩

0.002

35

続いて前記混合液の残り 3/4 を 1 時間に渡って連続して添加した。添加終了後、同温度で 2 時間保持し重合を完結させた。この間に 0.2 重量部の N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。

40

得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の平均粒子径は、1600 Å (546 nm の波長の光散乱を利用して求めた) であり、重合転化率 { (重合生成量 / モノマー仕込量) × 100 (%) } は 98% であった。

45

(b) ゴム状重合体の重合

50

前記 (a) により得た架橋メタクリル系重合体ラテックスをチッ素気流中で 80℃ に保ち、過硫酸カリウム 0.1

55

5

11

10

15

重量部を添加したあと、アクリル酸 *n*-ブチル 4 1 重量部、スチレン 9 重量部、メタクリル酸アリル 1 重量部のモノマー混合液を 5 時間に渡って連続して添加した。この間にオレイン酸カリウム 0.1 重量部を 3 回に分けて添加した。モノマー混合液の添加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを 0.05 重量部添加し 2 時間保持した。

20

得られた重合体の平均粒子径は 2300 Å であり、重合転化率は 99% であった。

(c) 最外層の重合

25

30

前記 (b) により得られたゴム状重合体ラテックスを 80℃ に保ち、過硫酸カリウム 0.02 重量部を添加したあとメタクリル酸メチル 2.4 重量部、アクリル酸 *n*-ブチル 1 重量部、*t*-ドデシルメルカプタン 0.1 重量部の混合液を 1 時間に渡って連続追加した。モノマー混合液の追加終了後 1 時間保持し、多層構造グラフト共重合体ラテックスを得た。

35

40

多層構造グラフト共重合体の平均粒子径は 2530 Å であり、重合転化率は 99% であった。得られた多層構造グラフト共重合体ラテックスは公知の方法で塩析凝固、熱処理、乾燥を行い白色粉末状の多層構造グラフト共重合体（耐衝撃性改質剤）を得た。

高分子加工性改質剤の製造

45

50

攪拌機付き反応機にイオン交換水 200 重量部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ 1 重量部、および過硫酸カリ 0.03 重量部を仕込んだ。チッ素を流すことにより空間部および水中の酸素を除去したあと、攪拌しつつ内容物を 65℃ に昇温した。これに、メタクリル酸メチル

55

5

12

10

15

60重量部、メタクリル酸ブチル15重量部、アクリル酸ブチル15重量部よりなるモノマー混合物(混合物A)を4時間かけて加えたあと、1時間の加熱撹拌を続け重合を実質完結させた。その後、アクリル酸ブチル5重量部、および、メタクリル酸メチル5重量部よりなるモノマー混合物(混合物B)を1時間かけて加えたあと、そのまま1時間30分間内容物を65℃に保ち、そのまま冷却した。

20

重合転化率は99.2%であった。また、濁度法により求めた乳化重合ラテックスの重合体粒子の粒子径は650Åであった。前記多層構造体の取得法に準じて粉状の試料を得た。また、比粘度は3.1であった。

25

メタクリル樹脂への配合と成形体の製造

30

得られた多層グラフト共重合体37重量%、高分子加工性改質剤3重量%、メタクリル樹脂(MG-102:比粘度=0.122(ICI社製))60重量%の混合物の合計量100重量部に対して、リン系酸化防止剤である1178(トリノニルフェニルフォスファイト、旭電化工業(株)製)を0.3重量部添加したものをベント付単軸押出機(HW-40-28:40mm/m、L/D=28;田端機械(株)製)を用い、設定温度C3=210℃で押出混練しペレット化した。得られたペレットは90℃で4時間以上乾燥したあと、160MSP-10型成形機(三菱樹脂(株)製)を使用してシリンダー温度C3=230℃、ノズル温度N=235℃で射出機のスクリー速度が20mm/s、50mm/s、90mm/sの条件で射出成形して100×150×3(mm)の物性評価用の平板サンプルを得た。得られた

35

40

45

50

55

5

13

平板を評価し、その結果を表 1 に示した。

実施例 2

10

リン系酸化防止剤の 1 1 7 8 を硫黄系酸化防止剤であるイルガノックス P S 8 0 0 F L (ジラウリルチオジプロピオネート、チバガイギー社製) に変更する以外は

15

比較例 1

高分子加工性改質剤および還元性化合物を使用しない以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。その結果を表 1 に示した。

20

比較例 2

還元性化合物を使用しない以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。その結果を表 1 に示した。

25

比較例 3

高分子加工性改質剤を使用しない以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。その結果を表 1 に示した。

30

比較例 4

安定剤 (前記 1 1 7 8) の使用量を 0. 1 重量部に設定すること以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。その結果を表 1 に示した。

35

40

比較例 5

安定剤 (前記 1 1 7 8) の使用量を 1. 5 重量部に設定すること以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。その結果を表 1 に示した。

45

50

55

表 1

実施例 番号	ヘイズ (%)	黄変度	表面外観
1	1.7	小	○
2	1.8	小	○
比較例			
1	2.8	大	×
2	1.9	大	○
3	2.8	小	×
4	1.9	中	○
5	1.9	中	○

産業上の利用可能性

本発明の改質剤組成物をメタクリル樹脂に配合して用いることにより、広い射出成形条件の範囲で透明性、色調および外観を損なわず優れた強度を持つ製品を安定して得ることができる。

5

15

請求の範囲

10

1. 耐衝撃性改質剤、高分子加工性改質剤、および還元性化合物からなり、耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤の比率が重量比で95/5～80/20であり、かつ耐衝撃性改質剤と高分子加工性改質剤を合わせたもの100重量部に対して還元性化合物の含有量が0.25～1.25重量部であるメタクリル樹脂用改質剤組成物。

15

20

2. 耐衝撃性改質剤が、アクリル系ゴムおよび/または共役ジエン系ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エステルおよび芳香族ビニルモノマーからなるモノマー混合物を重合してなる請求の範囲第1項記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物。

25

30

3. 高分子加工性改質剤が、メタクリル酸メチル50～70重量%、およびその他共重合可能モノマー30～50重量%からなる請求の範囲第1項記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物。

35

4. 高分子加工性改質剤の分子量が、トルエンを溶媒として濃度を0.4重量%に調製し、30℃で比粘度を測定した時の値が2.5～5.0である請求の範囲第1項記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物。

40

5. 還元性化合物が、硫黄および/またはリンを含有する化合物である請求の範囲第1項記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物。

45

6. 還元性化合物が還元性有機化合物である請求の範囲第5項記載のメタクリル樹脂用改質剤組成物。

50

55

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02434

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L33/12, C08K5/36, C08K5/49
 //(C08L33/12, C08L51:04)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L33/00-26, C08K5/00-59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US, 5726245, A (Roehm GmbH Chemische Fabrik), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims; column 6, line 66 to column 7, line 4; column 9, line 31 to column 10, line 40 & JP, 9-176432, A & EP, 776931, A1	1, 2, 5, 6 3, 4
A	JP, 11-158344, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 15 June, 1999 (15.06.99), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 7-324153, A (Toray Industries, Inc.), 12 December, 1995 (12.12.95), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 62- 1747, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 January, 1987 (07.01.87), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 10-259287, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 29 April, 2000 (29.04.00)

Date of mailing of the international search report
 16 May, 2000 (16.05.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02434

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 10-259286, A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 29 September, 1998 (29.09.98), Claims (Family: none)	1-6
A	JP, 6- 49312, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/02434

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl' C08L33/12, C08K5/36, C08K5/49 // (C08L33/12, C08L51:04)		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl' C08L33/00-26, C08K5/00-59		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
DIALOG (WPI/L)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	US, 5726245, A (Roehm GmbH Chemische Fabrik), 10. Mar. 1998 (10.03.98), 特許請求の範囲, 公 報第6欄第66行-第7欄第4行, 同第9欄第31行-第10欄第 40行 & JP, 9-176432, A & EP, 77693 1, A1	1, 2, 5, 6 3, 4
A	JP, 11-158344, A (住友化学工業株式会社), 1 5. 6月. 1999 (15.06.99), 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29.04.00	国際調査報告の発送日 16.05.00
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 寺坂 真貴子 電話番号 03-3581-1101 内線 3495	4W 9457

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-324153, A (東レ株式会社), 12. 12 月. 1995 (12. 12. 95), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-6
A	JP, 62- 1747, A (三菱レイヨン株式会社), 7. 1月. 1987 (7. 01. 87), 特許請求の範囲 (ファミリ ーなし)	1-6
A	JP, 10-259287, A (住友化学工業株式会社), 2 9. 9月. 1998 (29. 09. 98), 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP, 10-259286, A (住友化学工業株式会社), 2 9. 9月. 1998 (29. 09. 98), 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-6
A	JP, 6- 49312, A (旭化成工業株式会社), 22. 2月. 1994 (22. 02. 94), 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-6